

Abstract of JP56-020050A

Compsn. comprises (A) 100 pts.wt. polyorganosiloxane contg. on average at least 2 silicon atom-bonded vinyl gps. per molecule, (B) 0.1-30 pts. wt. polyorganohydrodienesiloxane contg. on average at least 2 silicon atom-bonded hydrogen atoms per molecule, or contg. on average above 2 silicon atom-bonded hydrogen atoms, where the number of the silicon atom-bonded vinyl gps. of (A) is 2, and (C) catalyst selected from (1) mixt. of (a) 0.000001-0.1 pt.wt. platinum-phosphorus complex and (b) above 0.00001-pt.wt. and below 0.1 pt.wt. of hydroperoxy bond-free organic peroxide and (2) reaction prod. of (a) and (b).

The compsn. is stable at ordinary temp. and cures quickly when heated.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—20050

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 83/04

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

④ 公開 昭和56年(1981) 2月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ ポリオルガノシロキサン組成物

8

① 特 願 昭54—95848

② 出 願 昭54(1979) 7月27日

⑦ 発 明 者 畑中正行
群馬県邑楽郡邑楽町新中野91—

⑧ 発 明 者 栗田温

太田市西新町46—2

⑨ 出 願 人 東芝シリコン株式会社
東京都港区新橋3丁目3番9号

⑬ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

ポリオルガノシロキサン組成物

2 特許請求の範囲

1 (A) ケイ素原子に結合せるビニル基が、1分子中に平均少なくとも2個存在するポリオルガノシロキサン 100重量部、

(B) ケイ素原子に結合せる水素原子が、1分子中に平均少なくとも2個、たゞし(A)のケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に2個の場合は平均2個を超える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、0.1～30重量部、および

(C) (1) (イ)白金—リン錯体0.000001～0.1重量部と、(ロ)分子中にヒドロペルオキシ結合が存在しない有機過酸化物0.00001重量部以上、0.1重量部未満との混合物および

(2) (1)と(ロ)の反応生成物から成る群より選ばれた触媒系

から成ることを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物。

2 (A)のケイ素原子に結合せる有機基が、アルキル基、ビニル基、フェニル基、および3,3,5-トリフルオロプロピル基から選ばれた1個の置換または非置換の炭化水素基から成り、そのうち1分子中平均少なくとも2個がビニル基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 (A)が一般式 $R^2(R_1^1SiO)_nSiR_2^1R^2$ (たゞし R^1 は1個の置換または非置換の炭化水素基で、その85モル%以上がメチル基、0.01～2モル%がビニル基であり、 R^2 はメチル基、ビニル基、および水酸基から成る群より選ばれた1個の基、 n は1,000～10,000の値を示す)で表わされる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (A)が一般式 $R^4(R_2^2SiO)_nSiR_2^2R^4$ (たゞし R^3 は1個の置換または非置換の炭化水素基で、その65モル%以上がメチル基、 R^4 はメチル

基およびビニル基から成る群より選ばれた1個の基、 n は50~1,000の数を示す)で表わされる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5. R^4 がビニル基である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。

6. R^5 がメチル基、 R^6 がビニル基で、(B)のケイ素原子に結合させる水素原子が1分子中に平均2個を超える数存在する、特許請求の範囲第5項記載の組成物。

7. (B)が0.1~10重量部の範囲で、かつ(A)のケイ素原子に結合させるビニル基のモル数に対する(B)のケイ素原子に結合させる水素原子のモル数の比が0.75~5の範囲である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8. (A)が平均単位式 $[R^5SiX_2^{0.4-a-b}]$ (ただし

R^5 は1個の置換または非置換の炭化水素基、 X^1 は水素基およびアルコキシ基から選ばれた反応性基、 a は1.0~1.7、 b は0~0.1の

- 3 -

数を示す)で表わされる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9. R^6 が1分子中に平均2個を超える数のビニル基と残余のメチル基および/またはフェニル基である、特許請求の範囲第8項記載の組成物。

10. (D)の(E)が一般式 $(R^7P)_4Pt$ (ただし R^7 は互に同一または相異なる1個の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より選ばれた1個の基を示す)で表わされる(D)種の白金-リン錯体である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

11. (D)の(E)が一般式 $(R^8P)_2PtX_2$ (ただし R^8 は互に同一または相異なる1個の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より選ばれた1個の基、 X^2 はハロゲン原子を示す)で表わされる2種の白金-リン錯体である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- 4 -

12. (D)の(E)が一般式 $[(R^9P)_4Pt] (P^1X^3)$ (ただし R^9 は互に同一または相異なる1個の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より選ばれた1個の基、 X^3 はハロゲン原子を示す)で表わされる白金-リン複合物体である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

13. (D)の(E)の配合量が0.00005~0.01重量部である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

14. (D)の(E)が(D)の(E)の2~10.00重量部である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

15. 組成物中に50.0重量部以下の無機質充填剤を含有して成る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

16. 組成物中に30.0重量部以下の無機質充填剤を含有して成る、特許請求の範囲第3項記載の組成物。

17. 組成物中に30.0重量部以下の無機質充填剤を添加して成る、特許請求の範囲第4項記

載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は加熱硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に関し、さらに詳しくはケイ素原子に結合させるビニル基とケイ素-水素結合との間のヒドロシリル化反応により硬化しうる組成物において、微量の白金-リン錯体と有機過酸化物を共存せしめることにより、常温ではきわめて安定で、任意の温度で急速に硬化しうる組成物に関するものである。

従来、ケイ素原子に結合させるビニル基とケイ素-水素結合との反応による硬化系において、触媒として塩化白金酸のような白金化合物を用いる場合、室温付近でも反応が進行し、そのためにポリオルガノシロキサンの分子量を増大せしめ、組成物の粘度上昇やゲル化などの過剰からぬ結果を招く。特に、熱硬化性シリコンゴムのように、ペースとなるポリオルガノシロキサンの分子量が大いときは、僅かのヒドロシリル化反応の進行によつても果物が起こり、

- 6 -

- 5 -

硬化してゴム状弾性体となるので、触媒を添加してから加工作業中にゴム状を呈して加工が不可能になるという欠点があり、それ以外の比較的分子量のポリオルガノシロキサンをベースにする場合でも、触媒を添加した組成物を長期間保存することは不可能で、硬化直前に微量の触媒を計量、添加しなければならないという欠点があった。

このような欠点を改良する目的で、室温付近での反応を抑制する方法が数多く提案されている。例えば、特公昭42-19193号公報では2価の白金-リン錯体を触媒に用いているが、十分な抑制効果を得ているとは言えない。また、特公昭44-31476号公報では、アセチレン錯合を有し、かつそのα位に置換、リン、または銀貴のような元素を有しない有機化合物を反応抑制剤として用いているが、反応抑制剤が少なすぎると効果がなく、多すぎると硬化不良を招いたり硬化にしろを生じたりする欠点がある。同様の反応抑制剤はほかにもアクリロニト

リルなどが提案されているが、いずれも同様の欠点をもつ。また、特公昭52-89854号公報では、0価の白金-リン錯体を触媒として用いることにより、上記の各触媒系の欠点を解決したが、触媒が空気酸化によつて変質して、初期の室温における反応抑制効果が得られなくなるという欠点がある。また、特開昭53-146755号公報には、さらに安定剤として錯塩を添加することが提案され、かなりの安定効果を得ることができたが、それでも、熱硬化性シリコンゴムの黒線りや押出作業において発熱を生じた場合、しばしば加工を阻害する硬化現象がみられるので、冷却しつつ加工を行う必要がある。一方、米国特許第4061609号では、ハイドロペルオキシド類を反応抑制剤として用いているが、このような反応抑制剤を用いた場合、熱風加熱を行うと発泡しやすいという欠点がある。

本発明は、このような欠点をことごとく解決した加熱硬化性ポリオルガノシロキサン組成物

- 7 -

を提供するもので、その範囲は、シリコンゴム、液状シリコンゴム、およびシリコン樹脂のいずれの領域にも適用しうるものである。

すなわち本発明は、

- (A) ケイ素原子に結合せるビニル基が、1分子中に平均少なくとも2個存在するポリオルガノシロキサン 100重量部、
- (B) ケイ素原子に結合せる水素原子が、1分子中に平均少なくとも2個、ただし(A)のケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に2個の場合は平均2個を超える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、0.1~5.0重量部、および
- (C) (1) (i)白金-リン錯体0.000001~0.1重量部と、(ii)分子中にヒドロペルオキシ結合が存在しない有機過酸化物 0.00001重量部以上、0.1重量部未満との混合物、および
- (2) (i)と(ii)の反応生成物から成る群より選ばれた触媒系

- 9 -

から成ることを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物に関する。

本発明で用いられる(A)のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合せる1価の置換または非置換の炭化水素基を有し、ケイ素原子の残余の原子価はシロキサン結合、および場合により若干のケイ素官能基で満たされている。合成の容易さから、上記の置換または非置換の炭化水素基としては、アルキル基、ビニル基、およびフェニル基が一般的であり、特に硬化した組成物に耐油性が要求されるときには3,3,3-トリフルオロプロピル基が追加されるが、いずれの場合も、硬化生成物を得るには1分子中に平均少なくとも2個のビニル基が存在しなくてはならない。

本発明の組成物が熱硬化性シリコンゴムとして知られているシリコンゴムである場合、(A)としては、一般式 $R^1(R_2SiO)_nSiR_2R^2$ (ただし、 R^1 は1価の置換または非置換の炭化水素基で、その85モル%以上がメチル基、0.01~

- 10 -

2モル%がビニル基であり、 R^2 はメチル基、ビニル基、および水酸基から成る群より選ばれた1個の基、 n は1000~10,000の値を示す)で表わされ、かつ、 R^1 および R^2 のうち1分子中平均少なくとも2個がビニル基であるものが好ましい。 n の値は、特殊な用途を除き、さらに好ましくは5,000~10,000の範囲である。 R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基、 p -フェニルエチル基、3,3,5-トリフルオロプロピル基などが例示されるが、耐熱性が良好で優れたゴム弾性を有する硬化生成物を得るには、その85モル%以上がメチル基であることが好ましい。また、ビニル基が平均0.01モル%未満では硬化が十分に行われず、平均2モル%を超えると耐熱性が低下する。なお、ビニル基が0~5モル%の範囲のものを、平均0.01~2モル%になるようにブレンドして用いることは

-11-

R^4 がビニル基であるものが一般的である。 n が50未満では硬化生成物が硬く、脆くなつて十分なゴム弾性が得られず、 n が1,000を超すと硬化前の組成物の流動性が悪くなる。

本発明の組成物がシリコーン樹脂である場合、(A)としては、平均単位式 $[R^5SiX_{3-b}O_{1-a-b}]$ (た

とし、 R^5 は1個の置換または非置換の炭化水素基、 X は水酸基およびアルコキシ基から選ばれた反応性基、 a は1.0~1.7、 b は0~0.1の値を示す)で表わされる単位から成り、 R^5 のうち、分子中に平均少なくとも2個、好ましくは平均2個を超える数のビニル基をもつポリシロキサンが用いられる。優れた耐熱性を得るためには、 R^5 のうち上記のビニル基以外は、メチル基および/またはフェニル基であることが好ましい。平均重合度は全く任意であるが、取扱の容易さから、1~50の範囲のものが好ましい。

本発明で用いられる(B)のポリオルガノヘイドロジエンシロキサンは、(A)のポリオルガノシロ

-13-

キサンと、 n が1,000未満では硬化生成物に十分な機械的性質が得られず、 n が10,000を超えると作業性が悪くなる。

本発明の組成物がRTV(室温加硬化型)シリコーンゴムとして知られている液状シリコーンゴム(ただし、本発明の場合、その通称にかかわらず加熱硬化される)の場合、(A)としては一般式 $R^4[R^5SiO]_nSiR^5R^4$ (ただし、 R^5 は1個の置換または非置換の炭化水素基で、その65モル%以上がメチル基、 R^4 はメチル基およびビニル基から成る群より選ばれた1個の基、 n は50~1,000の値を示す)で表わされ、かつ、 R^4 および R^5 のうち1分子中平均少なくとも2個がビニル基であるものが好ましい。 R^5 としては R^1 と同様の基が例示され、耐熱性が良好で優れたゴム弾性を有する硬化生成物を得るには、その65モル%以上がメチル基であることが好ましい。ビニル基は R^5 、 R^4 のいずれの形で存在してもよいが、最も容易に合成され、かつ架橋反応が有効、迅速に行われるために、 R^4 がメチル基、

-12-

キサンのビニル基との間のヒドロシリル化反応により、架橋剤として働くもので、架橋して網状構造を形成するためには、ケイ素原子に結合させる水素原子を1分子中に平均少なくとも2個、たゞし(A)のポリオルガノシロキサン中のビニル基の量が1分子中に2個である場合、たとえば直鎖状分子の両末端のみにビニル基が存在する場合には、1分子中に平均2個を超える数保有する必要がある。このようなポリオルガノヘイドロジエンシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれのシロキサン骨格をもつものでもよく、換言すれば、その構成単位としていかなる官能性のシロキサン単位の単一または混成された構成でもよい。またケイ素原子に結合させる水素原子は、末端部、中間部、分岐部のいずれのシロキサン単位に存在してもよい。ケイ素原子に結合させる有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基、 p -フェニルエチル基など

-14-

が例示されるが、合成のしやすさと、硬化した組成物の耐熱性から、メチル基および/またはフェニル基が推奨される。

(b)のポリオルガノハイドロジエンシロキサン配合量は、(A)100重量部に対して0.1~50重量部の範囲で選ばれるが、(A)成分中のケイ素原子に結合せるビニル基のモル数に対する(B)成分中のケイ素原子に結合せる水素原子のモル数の比が0.7~5の範囲であることが好ましい。この範囲から外れると、硬化が十分に行われなため、十分な硬さが得られないからである。

本発明で用いられる(B)成分の触媒系は、後述の(H)白金-リン錯体と(I)有機過酸化物の、(I)混合物であつても、(II)反応生成物であつてもよく、また(I)と(II)が混在していてもよい。

(H)の白金-リン錯体はヒドロシリ化反応の触媒であり、一般式 $(R_3^1P)_4Pt$ で表わされる(II)価の白金-リン錯体、 $(R_3^1P)_2PtX_2$ で表わされる2価の白金-リン錯体または $\{(R_3^1P)_4Pt\}(PtX_2)$ で表わされる白金-リン複合錯体(た

とし、 R^1, R^2 および R^3 は互に同一または相異なる1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より選ばれた1価の基、 X^1 および X^2 はハロゲン原子を示す)が一般的で、特に(II)価の白金-リン錯体は、アルキルペルオキシドとの併用において、より低い温度で硬化させるのに適し、また2価の白金-リン錯体および白金-リン複合錯体は錯体そのものの保存安定性にすぐれている。 R^1, R^2 および R^3 としては、エチル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基のようなアリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基のようなアルコキシ基、フェノキシ基のようなアリールオキシ基などが例示される。 X^1, X^2 としては塩素が最も一般的である。

(H)の白金-リン錯体の配合量は、(A)100重量部に対して0.000001~0.1重量部、好ましくは0.00005~0.01重量部の範囲である。

-15-

この触媒は本発明の触媒系において、高温では極めて微量でも有効であるが、0.000001重量部未満では効果がなく、また微量の不純物によつて被毒しやすいし、0.1重量部を超えて用いても、それなりの効果がなく、かえつて安定性を増すための有機過酸化物を大量に必要とし、また経済的にも不利である。なお、この白金-リン錯体は、必要に応じて、可溶性溶媒に溶解した形で添加してもよい。

(I)の有機過酸化物は、本発明の最も特徴的な成分であつて、(H)の白金-リン錯体を常温において安定化し、かつそのヒドロシリ化反応に対する触媒能を抑制するものであり、かつ加熱により、その分解温度において分解して抑制効果を失うばかりでなく、その分解温度以下においても白金-リン錯体の活性化に寄与する。この有機過酸化物としてはジ-*m*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*m*-ブチルペルオキシ)-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*m*-ブチルペルオキシ)-8-ヘキサン、ジクミルペルオキシド、*m*-ブチルクミルペルオキシド、*o,o'*-ビス(*m*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、通安息香酸-*m*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*m*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*m*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタールなどが例示される。なお、ヒドロペルオキシ結合が分子中に存在するものは、加熱して組成物を硬化せしめる際に発泡するので、本発明の目的には適さない。

(I)の有機過酸化物の配合量は、(A)100重量部に対して0.00001重量部以上、0.1重量部

-16-

-17-

未済であり、好ましくはこの範囲内で(H)の白金の化学量に対して2~1000当量である。2当量より少ないときは安定化、抑制効果が十分でなく、1000当量より多いと、有害なペルオキッド分解生成物が系内に残り、熱安定性を害することになり、経済的にも好ましくない。更に好ましくは10~100当量である。

なお、有機過酸化物は、(A)のポリオルガノシロキサンに0.2~1.0重量部添加して加熱することにより、ヒュル基と他の炭化水素基の間に反応をもたらし、シロキサン間の架橋を行う触媒となることが知られている。また、米国特許第2,479,374号などに見られるように、大量の有機過酸化物をヒドロシリル化反応の触媒として用いた例がある。しかし、本発明のような微量の有機過酸化物によつては、かゝる架橋反応やヒドロシリル化反応は起こらないし、本発明のような作用機構はこれらの公知例とは全く異なるものである。

本発明の組成分として、前述のように(H)の白

-19-

やシリコン樹脂成形品に用いられているものでよく、微粉末シリカ、表面をオルガノポリシロキサンやトリメチルシリル化合物で処理を行つた表面処理微粉末シリカ、ケイ酸土、石英粉末、ガラス短繊維、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどが例示される。これらの無機質充填剤は単独で用いても2倍以上を併用してもよく、その配合量は(A)100重量部に対して500重量部以下が好ましい。500重量部を超えると硬化後の組成物が硬く、脆くなる。また、特に組成物がゴム状弾性体を目指す時は、(A)100重量部に対して500重量部以下であることが好ましい。500重量部を超えると伸びや弾性が著しく低下するからである。

また、本発明の組成物に、必要に応じて耐熱性向上剤、顔料、および低分子ポリシロキサンのような分散剤を添加してもさしつかえない。たとし、これらの無機質充填剤や添加剤として、白金化合物の触媒作用を著しく、かつ永久的に阻

-21-

特開昭56-20050(6)

金-リン錯体と(H)の有機過酸化物を反応させたものを用いてもよい。たとえば、 $(R^7_3P)_4Pt$ (たとし、 R^7 は前述のとおり)で表わされる(O)種の白金-リン錯体はエチレングリコールジメチルエーテルやアエゾールのようなエーテル類、ビス(トリフェニルホスファイト)白金ジクロリドのような固体の2種の白金-リン錯体はクロホルム、四塩化炭素のような溶媒、ビス(トリブチルホスフィン)白金ジクロリドのような液体の錯体はそのまま、またはトルエンなどの溶媒に溶かし、白金に対して好ましくは2~1000当量の有機過酸化物を加え、40~50℃に加熱することによつて、反応生成物を得る。反応生成物の配合量は、(H)および(O)の配合量として示された範囲の和でよい。

本発明の組成物は、(A)および(H)に、(O)に示される混合物ないし反応生成物を添加することにより得られるが、硬化した組成物に機械的性質を付与するため、無機質充填剤を配合してもよい。無機質充填剤は、従来からシリコンゴム

-20-

を害する物質。たとえば鉛やスズの化合物、イオン化合物、鹽基化合物などを用いることは避けるべきである。

本発明の組成物は、白金-リン錯体が少量の有機過酸化物の添加、または有機過酸化物との反応によつて安定化し、室温での組成物の保存安定性や、若干の温度がかゝつた加工条件における耐スコーチ性が、従来の付加反応型の組成物よりも飛躍的に増大しており、かつ、加熱によつて有機過酸化物の分解温度に達したときは、リンの白金に対する配位力が弱まつて、少量の白金-リン錯体の存在でも加硫がすみやかに進められる。また、170℃で加熱した際にも、スコーチを起こすまでの時間が長いので、プレスを用いて加圧加熱成形を行う、いわゆるプレス加硫においても、反復して使用する金型を冷却してから用いる必要がなく、工程の短縮をはかることができる。さらに、このような有機過酸化物の存在により、ダイスで成形した組成物を加圧せずに加熱空気にさらす、いわゆる熱風

-22-

加硫による硬化方法を用いる場合、有機過酸化物の分解温度で急速に硬化が行われるので、発泡が見られないという利点がある。

さらに、従来の加熱加硫型シリコンゴムにおいて一般的である有機過酸化物によるメチル基同士やビニル基とメチル基の間の反応を用いる加硫機構のものと比べると、本発明は有機過酸化物の使用量が著しく少ないので、その分解生成物の残存による耐熱性への影響や衛生的用途への制約がない。特に押出成形を用いるチューブにおいては、従来の加硫機構では有機過酸化物として2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドを多量に用いる必要があり、その分解生成物の含塩素化合物が残存すると、食品に触れる用途に用いることは好ましくない。それに対して本発明の方法によれば、有機過酸化物の量が少ないばかりでなく、その種類も任意であつて、たとえば比較的安価とされる分解生成物を生ずるジ-*tert*-ブチルペルオキシドを用いることも可能であり、かつ、併用する白金触媒も比較的

安全で、その使用量も微量であるので、本発明によれば衛生的用途に適したチューブ用シリコンゴムが得られる。また、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドを用いる方法に比べて、表面硬化性が良くてべとつきを生ぜず、過酸化物の分解生成物によるブルーミング現象もない。

本発明の組成物は、密閉系で加熱しても良好に硬化するので、シリコンゴムの成形品、型取り、ポツティングなど、シリコン樹脂の成形品、コイルや無機物質の含浸、積層板の製造などに用いられる。一方、加熱空気中で良好な硬化物や硬化皮膜が得られるので、シリコンゴムの電線被覆、チューブ、コーティング、シリコン樹脂のコーティング、マイカ処理などの連続加工にも適している。

以下、本発明を実施例によつて説明する。実施例において、部はすべて重量部で表わす。また、簡単のために、次の略号を用いる。

Me : メチル Bu : ブチル
Et : エチル Ph : フェニル

- 23 -

- 24 -

実施例 1

ジメチルシロキサン単位 99.8 モル% とメチルビニルシロキサン単位 0.2 モル% から成り、重合度約 6,000 のトリメチルシリル基末端鎖鎖メチルビニルポリシロキサン 100 部、シロキサン処理無機質シリカ 50 部、および分散剤として粘度 50 cSt の α, ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン 5 部をドゥミキサーでよく混合した。この混合物 100 部に重合度 50 のトリメチルシリル基末端鎖ポリ(メチルヒドロジェンシロキサン) 5 部をロールで添加してベースコンパウンドを得た。このものに、表 1 に示す触媒系を添加して、比較例組成物 11, 12 および本発明による組成物 13, 14 を調製した。

- 25 -

表 1 触

組成物	白金-リン酸触媒		有機過酸化物		備考
	触媒	添加量 ppm	触媒	添加量 ppm	
11 (比較例)	$[(PhO)_3P]_4P_6$	10	-	-	合成温度 50℃で1ヵ月 かつ色に変色
12 (比較例)	-	10	-	-	白金-リン酸触媒 は合成温度 両者を別個に添 加
13	-	10	25-ジメチル-2,5-ジ(シロキサン- <i>tert</i> -ブチルペルオキシ)ヘキサン	20	白金-リン酸触媒 は合成温度 両者を混合後、 50℃で1ヵ月 放置して反応さ せたものを添加
14	-	10	-	20	

第 2 表

組成物 No.	11 (比較例)	12 (比較例)	13	14
保存安定性 (50℃)	2日後に ゲル化	3時間で ゲル化	5日後に ゲル化	5日後に ゲル化
T ₉₀ (170℃), s	2526	1190	2560	2409
T ₁₀ (170℃), s	120	113	628	601
熱風加減 (200℃, 5min)	発泡なし	発泡なし	発泡なし	発泡なし
硬さ(JIS)			61	62
引張強さ, kg/cm ²			79	88
伸び, %			380	340
引張強さ, kg/cm ² (B形)			27	25

これらの組成物について、温度50℃における保存安定性、JIS R 型キュラストメーター（今中機械工業（株）商品名）を用いて170℃における硬化性を測定したときのT₉₀およびT₁₀、熱風加減を行ったときの発泡性を測定した。その結果は第2表に示すとおりである。また、本発明の組成物を温度180℃で10分間プレス加減を行い、さらに温度200℃で4時間オート加減を行って、厚さ2mmのシリコーンゴムシートを得た。これを、JIS K 6301に従って物理的性質を測定したところ、第2表に示すような値を得た。

実施例 2

25℃における粘度3,200のビニルジメチルシリル基末端珪素ポリジメチルシロキサン100部に、メチルヒドロジエンシロキサン単位60モル%とジメチルシロキサン単位40モル%から成り、重合度40のトリメチルシリル基末端珪素ポリメチルヒドロジエンシロキサン

- 27 -

- 28 -

1.0部を混合してポリシロキサン混合物を得た。これに第3表に示す触媒系を添加して混合し、比較例組成物21, 22および本発明による組成物23～26を調製した。

第 3 表

組成物 No.	白金-シリル化合物		有機珪素硬化剤	
	触媒	添加量 ppm	種	添加量 ppm
21 (比較例)	$[(MeO)_3P]_4Pt$	10	—	—
22 (比較例)	$[(n-BuO)_3P]_2PtCl_2$	10	—	—
23	$[(MeO)_3P]_4Pt$	10	11-ビス(2-プロパルヘノキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	50
24	$[(n-BuO)_3P]_2PtCl_2$	10	—	50
25	$[Et_3P]_4Pt$	10	—	50
26	$[Bu_3P]_2PtCl_2$	10	—	20

- 29 -

- 30 -

これらの組成物について、50℃における粘度変化と150℃における硬化性を測定した。測定結果は附4表に示すとおりである。

第4表

組成物 No.	21 (比較例)	22 (比較例)	23	24	25	26
粘度変化(50℃)						
初期粘度、cSt	3400	3410	3550	3600	3500	3350
1日後の粘度、cSt	4200	3900	3450	3410	3900	3350
10日後の粘度、cSt	—*1	—*2	—*3	3410	—*4	3350
硬化性(150℃)	10分で硬化	15分で硬化	8分で硬化	12分で硬化	4分で硬化	6分で硬化

(注) *1 : 2日後に硬化 *2 : 7日後に硬化
*3 : 8日後に硬化 *4 : 7日後に硬化

- 51 -

- 52 -

実施例5

ジメチルシロキサン単位99.85モル%とメチルヒュルシロキサン単位0.15モル%から成り、直合度約8.000のヒュルジメチルシリル基末端封鎖ポリメチルフェニルシロキサン10.0部、塩基質シリカ30部、および分散剤として50モル%のジフェニルシロキサン単位と70モル%のジメチルシロキサン単位から成る粘度40 cStのφ,ω-ジヒドロキシポリメチルフェニルシロキサン2部をドクミキサーでよく混合した。この混合物に、メチルヒドロシエンシロキサン単位50モル%とジメチルシロキサン単位50モル%から成り、直合度30のジメチルヒドロシエンシリル基末端封鎖ポリメチルヒドロシエンシロキサン1.2部を添加して混合し、ベースコンパウンドとした。このベースコンパウンドに、附5表に示す触媒系を添加して、比較例組成物31、32、および本発明による組成物33を調製した。

- 53 -

第5表

組成物 No.	白金-リン酸塩		有機過酸化物	
	種類	添加量 ppm	種類	添加量 ppm
31 (比較例)	—	—	ジ-tert-ブチル ペルオキシド	8
32 (比較例)	$[(PhO)_3P]_2P_2O_6$	4	—	—
33	—	4	ジ-tert-ブチル ペルオキシド	8

上記の本発明による組成物および比較例組成物について、J88型キャラストメーター(今中機械工業(株)商品名)により170℃における硬化性を測定したところ、附4表に示すような結果を得た。比較例組成物31は硬化せず、また比較例組成物32も十分な硬化を示さないが、組成物33は有機過酸化物が白金-リン酸塩のリガンドを攻撃して白金が活性化するので、良好な硬化性を示す。

- 54 -

第 6 表

組成物 No.	51 (比較例)	52 (比較例)	53
T ₉₀ (170℃), s	—	∞	682.2
T ₁₀ (170℃), s	—	∞	150.4
トルク kg・cm (170℃, 20分後)	0	25.4	42.2

実施例 4

実施例 3 で調製したベースコンパウンドに、 $[(EtO)_3P]_4Pt$ (PtO₄) 10 ppm と 2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキササン 20 ppm を添加し、温度 170℃ で 10 分間のプレス加熱を行つたところ、良好なシリコーンゴムが得られた。

実施例 5

ジメチルシロキシ単位 99.9 モル% とメチルビニルシロキシ単位 0.1 モル% から成り、重合度約 7,000 のビニルジメチルシリル基末端鎖ポリメチルビニルシロキサン 100 部、シロキサ

-35-

ン処塩基性シリカ 40 部、ケイ酸土 22 部、および実施例 3 に用いた分散剤 2 部をドゥミキサーでよく混合して混合物を得た。この混合物 100 部に、実施例 1 に用いたポリメチルヒドロジエンシロキサン 4 部を添加してベースコンパウンドを得た。このベースコンパウンドに、 $[(n-BuO)_3P]_4Pt$ 10 ppm と、第 7 表に示す有機過酸化物を添加して組成物 51~54 を調製した。これらの組成物をそれぞれ 10 部に小分けした試料を用い、温度 90℃ から 180℃ まで 10℃ 間隔に設定したプレスを用いて各試料とも 10 分間のプレス加熱を行つた。良好なシリコーンゴムシートの得られる最低の設定温度を加熱温度として第 7 表に示す。なお、各、設定温度における試料のプレス加熱の順序はランダムに設定し、金型は 1 回のプレスごとの冷却操作を行わずにプレス加熱を行つたが、いずれの試料においてもスコア現象は認められなかった。

-36-

第 7 表

	有機過酸化物		加熱温度 ℃
	種類	添加量 ppm	
51	ベンゾイルペルオキシド	20	100
52	p-クロロベンゾイルペルオキシド	20	90
53	1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルクロヘキササン	40	140
54	2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキササン	20	160

実施例 6

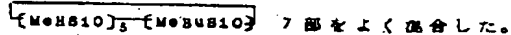
ジメチルシロキシ単位 94.8 モル%、メチルビニルシロキシ単位 0.2 モル%、およびジフェニルシロキシ単位 5 モル% から成り、重合度約 6,000 のトリメチルシリル基末端鎖鎖ポリオルガノシロキサン 100 部、塩基性シリカ 40 部、および実施例 3 に用いた分散剤 2 部をドゥミキサーでよく混合した。この混合物 100 部に、実施例 1 に用いたポリメチルヒドロジエンシロキサン 5 部を添加してベースコンパ

-37-

ンドを得た。このベースコンパウンドに、 $[Ph_3P]_4Pt$ 10 ppm と 1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルクロヘキササン 30 ppm を加えて組成物を調製した。この組成物を、温度 150℃ で 10 分間プレス加熱を行つたところ、良好なシリコーンゴムが得られた。また、この組成物を、温度 50℃ で 10 日間放置したのち、同様の条件で硬化せしめたところ、同様に良好なシリコーンゴムが得られた。

実施例 7

ジメチルシロキシ単位 65 モル%、メチルジフェニルシロキシ単位 3.5 モル%、およびジメチルビニルシロキシ単位 1 モル% から成り、重合度が約 200 のトリメチルシリル基末端鎖鎖ポリオルガノシロキサン 100 部に、



7 部をよく混合した。この混合物に $[(n-BuO)_3P]_4Pt$ 10 ppm とベンゾイルペルオキシドの 50% ジメチルシリコーン油混合物 40 ppm を添加して組成物を得た。

-38-

この組成物を50℃で10日間放置したが、粘度の変化はほとんど認められなかつた。調製直後の組成物、および50℃で10日間放置した組成物を、それぞれ120℃で1時間加熱したところ、それぞれ、硬化してゴム状物が得られた。

実施例8

25℃における粘度550 cStのビニルジメチルシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部、ポリメチルヒドロジェンシロキサン3部、粒径5μmの石英粉末150部、酸化鉄4部を混合して、ベースコンパウンドを得た。ただし、これに用いたポリメチルヒドロジェンシロキサンは、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位から成り、ケイ素原子に結合した水素原子を0.8重量%含有する、25℃における粘度20 cStのものである。このベースコンパウンドに、 $[(n-BuO)_3P]_2PtO_2$ 10 ppmとベンゾイルペルオキシドの50%ジメチルシリコーン油溶解物50 ppmを添加して組成物を得た。この

- 39 -

を、激しく攪拌中のトルエン200部、水800部の混合液中に15分かけて滴下し、さらに15分間攪拌を続けて加水分解を行つた。常法により中和、水洗、脱水、戸通を行つたのち、水酸化カリウム0.06部を添加し、生成縮合水を系外に除去しながらトルエンの還流温度で1時間加熱し、冷却後、酢酸水溶液で中和し、脱水、戸通を行つて、過剰のトルエンを減圧で留去し、60%の不揮発分を有する、実質的に水酸基を有しないポリオルガノシロキサンのトルエン溶液を得、これに実施例3で用いたポリメチルヒドロジェンシロキサン16部を添加した。ついで、 $[(PhO)_3P]_4Pt$ 10 ppmと2,5-ジメチル-2,5-ジ(γ-ブチルペルオキド)ヘキサン25 ppmを加えて混合し、シリコーンワニスを開製した。このワニスをガラスクロスに塗布し、100℃で10分間予備乾燥してブリブレッグを得、このブリブレッグを重ねて温度170℃、圧力50 kg/cm²の条件で10分間プレスしたところ、完全に硬化してシリコーンガラス積層板

- 41 -

特開昭56-20050(11)

組成物を温度50℃で1カ月保存したが、状態に変化はなかつた。また、調製直後および前記の保存後の組成物を用い、それぞれ厚さ2mmになるように2枚のフェノール樹脂板の間に挟み込み、温度120℃で10分間加熱したところ、良好な弾性体を得られた。このものの、JIS K 6501による試験結果は第8表のとおりであつた。

第 8 表

試 料	調製直後	50℃、1カ月放置後
硬さ(JIS)	65	62
引張強さkg/cm ²	52	56

実施例9

フエニルトリクロロシラン135部、ビニルトリエトキシシラン25部、および平均重合度15のα,ω-ジクロロポリ(ジメチルシロキサン)40部をトルエン100部に溶解し、これ

- 40 -

が得られた。

実施例10

メチルトリクロロシラン84部、フエニルトリクロロシラン76部、ジフエニルジクロロシラン12部、およびメチルビニルジクロロシラン37部をトルエン125部に混合し、これを激しく攪拌中のトルエン120部、アセトン120部および水550部の混合液中に15分かけて滴下し、さらに15分間攪拌を続けて加水分解を行つた。常法により中和、水洗、脱水、戸通を行つたのち、水酸化カリウム0.05部を添加し、生成縮合水を系外に除去しながらトルエンの還流温度で長時間加熱して縮合を行つた。冷却後、酢酸水溶液で中和し、脱水、戸通を行つた。ついで減圧加熱によりトルエンを留去し、室温まで放冷して透明な固体のシリコーンレジンを得た。このシリコーンレジン100部を十分に粉砕し、これに38モル%のジフエニルシロキサン単位と67モル%のジメチルシロキサン単位から成り、平均重合度20のビニルジメチル

- 42 -

シリル基末端封鎖ポリシオルガノシロキサン
50部、粉砕石英520部、ガラス短繊維ナツ
ブ130部を温度100℃で十分に混合し、つ
いで実施例3に用いたポリメチルヒドロジェ
ンシロキサン110部を配合してベースコンパ
ウンドを調製した。このベースコンパウンドに、
実施例4に用いた白金-リン錯体10ppmとエ
ーブチルタミルペルオキシド50ppmを添加し
てブレンダーで混合し、組成物を得た。このよ
うにして得られた組成物を温度180℃、圧力
60kg/cm²の条件で成形し、さらに200℃
で2時間ポストキュアを行つたところ、良好な
成形品が得られた。

特許出願人 東芝シリコン株式会社
代 理 人 古 谷 肇

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 95848 号(特開昭 56-20050 号 昭和 56 年 2 月 25 日 発行 公開特許公報 56-201 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. Cl. C08L 83/04	識別記号	庁内整理番号 7019-4
------------------------	------	------------------

は」を「または」と訂正

- (1) 同 15 頁 2 行「および／または」を「または」と訂正

手続補正書(自発)

昭和 58 年 2 月 18 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿



1. 事件の表示

特願昭 54-95848 号

2. 発明の名称

ポリオルガノシロキサン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東芝シリコーン株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町 1 の 3
中井ビル

(8389)弁理士 古 谷 啓

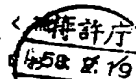


5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の
詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正
(1) 明細書 1.3 頁下から 5 行



2 特許請求の範囲

- 1(A) ケイ素原子に結合せるビニル基が、1 分子中に平均少なくとも 2 個存在するポリオルガノシロキサン 100 重量部、
- (B) ケイ素原子に結合せる水素原子が、1 分子中に平均少なくとも 2 個、ただし(A)のケイ素原子に結合せるビニル基が 1 分子中に 2 個の場合は平均 2 個を超える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、0.1 ~ 30 重量部、および
- (C)(1) (イ) 白金-リン錯体 0.000001 ~ 0.1 重量部と、(ロ) 分子中にヒドロペルオキシ結合が存在しない有機過酸化物 0.00001 重量部以上、0.1 重量部未満との混合物および
- (2) (イ) と (ロ) の反応生成物から成る群より選ばれた触媒系から成ることを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物。
- 2 (A)のケイ素原子に結合せる有機基が、アル

キル基、ビニル基、フェニル基、および3,3,3-トリフルオロプロピル基から選ばれた1価の置換または非置換の炭化水素基から成り、そのうち1分子中平均少なくとも2個がビニル基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 (A)が一般式 $R^2[R_2^1SiO]_nSiR_2^1R^2$ （ただし R^1 は1価の置換または非置換の炭化水素基で、その85モル%以上がメチル基、0.01~2モル%がビニル基であり、 R^2 はメチル基、ビニル基、および水酸基から成る群より選ばれた1価の基、 n は1,000~10,000の値を示す）で表わされる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (A)が一般式 $R^4[R_2^3SiO]_mSiR_2^3R^4$ （ただし R^3 は1価の置換または非置換の炭化水素基で、その85モル%以上がメチル基、 R^4 はメチル基およびビニル基から成る群より選ばれた1価の基、 m は50~1,000の値を示す）で表わされる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

ル基と残余のメチル基またはフェニル基である、特許請求の範囲第8項記載の組成物。

10 (C)の(イ)が一般式 $(R_3^7P)_4Pt$ （ただし R^7 は互に同一または相異なる1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より選ばれた1価の基を示す）で表わされる(C)価の白金-リン錯体である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

11 (C)の(イ)が一般式 $(R_3^8P)_2PtX_2^2$ （ただし R^8 は互に同一または相異なる1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より選ばれた1価の基、 X^2 はハロゲン原子を示す）で表わされる2価の白金-リン錯体である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

12 (C)の(イ)が一般式 $\{(R_3^9P)_4Pt\} [PtX_4^3]$ （ただし R^9 は互に同一または相異なる1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基から成る群より

物。

5 R^4 がビニル基である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。

6 R^3 がメチル基、 R^4 がビニル基で、(B)のケイ素原子に結合せる水素原子が1分子中に平均2個を超える数存在する、特許請求の範囲第5項記載の組成物。

7 (B)が0.1~10重量部の範囲で、かつ(A)のケイ素原子に結合せるビニル基のモル数に対する(B)のケイ素原子に結合せる水素原子のモル数の比が0.75~5の範囲である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8 (A)が平均単位式 $[R_a^5SiX_b^1O_{4-a-b}]$ （た

し R^5 は1価の置換または非置換の炭化水素基、 X^1 は水酸基およびアルコキシ基から選ばれた反応性基、 a は1.0~1.7、 b は0~0.1の値を示す）で表わされる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9 R^5 が1分子中に平均2個を超える数のビニ

ル基と残余のメチル基またはフェニル基である、特許請求の範囲第8項記載の組成物。

13 (C)の(イ)の配合量が0.00005~0.01重量部である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

14 (C)の(ロ)が(C)の(イ)の2~1000当量である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。